PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | $\overline{}$ | TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT |
|---|---------------|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : | | (11) Numéro de publication internationale: WO 96/26255 |
| C10L 10/04, 1/10 | A1 | (43) Date de publication internationale: 29 août 1996 (29.08.96) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR | 96/0027 | (81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LY, |
| (22) Date de dépôt international: 21 février 1996 (2 | 21.02.96 | MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, |
| (30) Données relatives à la priorité: 95/02158 24 février 1995 (24.02.95) | F | FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI |
| (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE- POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Dourner, F- 92408 Courbevoie Cédex (FR). | | |
| (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): LEMAIRE, [FR/FR]; 7, rue Ambroise-Paré, F-95520 Osny (FR | | revendications, sera republiée si de telles modifications sont |
| (74) Mandataire: RICALENS, François; Rhône-Poulenc Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-I F-92408 Courbevoie Cédex (FR). | | 1 |
| | - | |
| | | |
| | | |

- (54) Title: USE OF A CERIUM COMPOUND FOR PROTECTING INTERNAL COMBUSTION ENGINES
- (54) Titre: UTILISATION D'UN COMPOSE DE CERIUM POUR LA PROTECTION DES MOTEURS A COMBUSTION INTERNE

(57) Abstract

A method for protecting internal combustion engines using a compound selected for its solubility or pseudo-solubility in liquid hydrocarbons, and added to the internal combustion engine fuel supply in a sufficient concentration to form a solution, sol, suspension or emulsion of a cerium compound, in such a way that the concentration of cerium in said fuel is of at least 5 and preferably at least 10 ppm (by weight). The method is useful for controlling corrosion.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet un procédé de protection des moteurs à combustion interne. Lequel composé est choisi de manière qu'il soit soluble ou pseudo-soluble dans les hydrocarbures liquides et introduit dans le carburant alimentant le moteur à combustion interne à une concentration de manière à former une solution, un sol, une suspension ou une émulsion d'un composé du cérium et ce à une concentration telle que le cérium soit présent dans ledit carburant à une concentration au moins égale à 5 de préférence à 10 P.P.M. (en masse). Application à la lutte anticorrosion,

page 2

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| AT | Arménic | GB | Royaume-Uni | MW | Malawi |
|-----|---------------------------|------|-----------------------------------|-----|-----------------------|
| AT | Autriche | GE | Géorgie | MX | Mexique |
| AU | Australic | GN | Guinée | NE | Niger |
| BB | Barbade | GR | Grbce | NL | Pays-Bas |
| BE | Belgique | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BF | Burkina Faso | IE | Irlande | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BG | Bulgarie | IT | natie | PL. | Pologne |
| BJ | Bénin | JP | Japon . | PT | Portugal |
| BR | Brésil | KE | Kenya | RO | Roumanie |
| BY | Bélaros | KG. | Kirghizistan | RU | Fédération de Russie |
| CA | Canada | KP | République populaire démocratique | SID | Soudan |
| CF | République centrafricaine | | de Corte | SE | Suède |
| CG | Congo | KR | République de Corée | SG | Singapour |
| CH | Suisse | · KZ | Kazakhstan | SI | Slovénie |
| a · | Côte d'Ivoire | L | Liechtenstein | SK | Slovaquie |
| CM | Cameroun | LX | Sri Lanka | SN | Sénégal |
| CN | Chine | LR | Libéria | SZ | Swaziland |
| CS | Tchécoslovaquie | LT | Lituanie | TD | Tehad |
| Œ | République schèque | LU | Luxembourg | TG | Togo |
| DE | Allemagne | LV | Lettonie | TJ | Tadjikistan |
| DK | Danemark . | MC | Monaco | TT | Trinkté-et-Tobago |
| EE | Estonie | MD | République de Moldova | UA | Ukraine |
| ES | Espagne | MG | Madagascar | UG | Ouganda |
| FI | Finlande | ML | Mali | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FR | Prance | MN | Mongolie | UZ | Ouzbékistaa |
| GA | Gabon | MR | Mauricanie | YN | Viet Nam |
| | | | | | |

WO 96/26255

PCT/FR96/00273

UTILISATION D'UN COMPOSE DE CERIUM POUR LA PROTECTION DES MOTEURS A COMBUSTIONINTERNE.

5

10

15

20

25

30

35

La présente invention a pour objet un procédé de protection des moteurs à combustion interne.

Elle a plus particulièrement pour objet l'application d'un additif à base de Cérium à la protection des moteurs contre l'usure et l'oxydation.

Parmi les problèmes à résoudre pour augmenter la longévité des moteurs il convient de faire une place particulière à l'arrachement progressif des matériaux constitutifs des pièces en mouvement du moteur.

En particulier, cette élimination des couches superficielles des matériaux est particulièrement aigué pour les parties qui sont en contact avec les gaz de combustion interne avant ou après la phase de combustion.

Ces gaz sont en effet très agressifs vis-à-vis des alliages constitutifs des chambres d'explosion, ce qui conduit à utiliser des matériaux de plus en plus sophistiqués, très couteux et ce sans que cela permette de résoudre les problèmes.

Parmi les agressions que subit le moteur, on peut citer d'une part celle purement mécanique occasionnée par le frottement de deux pièces en mouvement de dureté similaire et celle liée aux variations de dimension en raison de la différence de température considérable entre un moteur au repos et un moteur en marche.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir des additifs qui permettent de supprimer ou de réduire l'abrasion réciproque des pièces en mouvement.

Une autre cause de dégradation des surfaces du moteur est due à l'oxydation, parfois sélective, des métaux constitutifs des alliages utilisés, c'est pourquoi un autre but de la présente invention est de fournir un additif qui permette de réduire les phénomènes d'oxydation à la surface des pièces mises en contact avec les gaz de combustion d'un combustible hydrocarboné.

Un autre but de la présente invention est de fournir un additif du type précédent qui permette d'alléger le cahier des charges pesant sur les alliages constitutifs des pièces en mouvement des moteurs.

Ces buts, et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints par l'utilisation d'un additif cont nant au moins un composé de Cérium pour la protection des moteurs contre l'usure et l'oxydation lequel composé est choisi de

PCT/FR96/00273

10

25

2

manière qu'il soit soluble ou pseudo-soluble dans les hydrocarbures liquides et introduit dans le carburant alimentant le moteur à combustion interne à une concentration de manière à former une solution, un sol, une suspension ou une émulsion d'un composé du Cérium et ce à une concentration telle que le cérium soit présent dans le dit carburant à une concentration au moins égale à 5 de préférence à 10 P.P.M.(en masse).

L'expression de "pseudo-soluble" vise les suspensions ou les émulsions qui, bien que ne constituant pas des solutions au sens strict du terme, ont une stabilité dans les hydrocarbures suffisante pour que pendant l'utilisation d'un plein dans des conditions normales, aucune modification significative de l'émulsion ou de la suspension n'ait lieu.

Avantageusement, la concentration en Cérium du combustible est comprise entre 10 et 500, de préférence de 50 à 200 parties par million (en masse).

Il est envisageable d'obtenir des bonnes protections à partir de solutions de sels de cérium III à condition que ces dernières soient stables dans les carburants usuels et notamment les gazoles usuels. Si l'on ne maîtrise pas la forme sous laquelle ils sont peu de temps après leur introduction dans le combustible en général le gazole, il estpréférable d'ajouter le composé du cérium au dernier moment ou de manière extemporanée.

Lorsque ledit composé du cérium est choisi parmi les composés de cérium IV, il présente en outre l'avantage d'être accessible à des niveaux de forte concentration ce qui réduit la taille du réservoir, nécessaire en cas d'introduction extemporanée. Ainsi il est possible d'obtenir de concentration pouvant atteindre 15% en cérium fréquemment 20%, voire 30%.

Un autre avantage des composés tétravalents est une la stabilité supérieure à celle des trivalents.

Les bonnes protections préférées sont celles obtenues par combustion d'un combustible, ou carburant, (contenant ou non des additifs, comme le gazole) contenant au moins un composé du cérium IV (sous forme de sol ou de solution) tel que par exemple ceux décrits dans la demande de brevet européen déposée au nom de la demanderesse sous le N° 83 401 152.0.

Il a été montré au cours de l'étude qui a mené à la présente invention qu'avantageusement ledit comp s' du cérium IV est choisi parmi les sols.

Pour obtenir une bonn protection, on préfère brûler les sols obtenus par dilution, de préfirence extemporanée, dans un combustible, u carburant, d'un s I concentré (au moins 15 à 20% d'oxyde de cérium (CeO₂)) dans un fraction

5

10

15

20

30

35

3

pétrolière telle que celle vendue sous la marque Solvesso [®] 150 et stabilisé par des acides gras de C₁₅ à C₂₅ de préférence linéaires tels que les acides oléiques, linoléiques et linoléniques ou stéarique, la taille hydrodynamique des particules formant le sol étant avantageusement comprise entre 1 et 20 millimicron.

La concentration en cérium dans le combustible, et notamment le gazole, est avantageusement comprise entre 10 et 200 ppm de préférence entre 50 et 150 ppm.

Cette technique de mise en contact du Cérium avec la surface à protéger d'un alliage est transposable à d'autres applications qu'à celle des moteurs, elle permet notamment de protéger toute surface mise en contact avec une flamme formée par un hydrocarbure liquide contenant des composés du Cérium, qui eux sont solubles ou pseudo-solubles.

Lorsqu'il n'y a pas abrasion cette protection peut être acquise une fois pour toute ou être renouvelée de temps à autre.

Cette protection est particulièrement sensible et efficace lorsqu'elle est appliquée à des alliages contenant un métal trivalent soit de la famille du chrome, soit de la famille de l'aluminium, de préférence le chrome et l'aluminium.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de protection des moteurs.

Ce but est atteint par un procédé qui comporte les étapes successives ou simultanées suivantes :

-introduction dans le combustible du moteur à combustion interne d'un composé organo-soluble ou pseudo-organo-soluble du Cérium ;

-conditionnement du moteur par mise en marche de ce dernier ;

-alimentation par la suite du moteur par des carburants dont la teneur en Cérium est au moins égales à 10 P.P.M.

Pour obtenir de bons résultats et que l'effet soit détectable, la durée du préconditionnement du moteur doit être telle que la quantité de Cérium réputée avoir transité dans le moteur soit au moins égale à 1 avantageusement à 10 grammes de préf rence à 20 g par litre de cylindrée.

Ainsi selon la présent invention on peut moduler la durée dudit conditionnement en jouant sur la concentration du cérium dans l' carburant du

PCT/FR96/00273

4

moteur à combustion interne. Toutefois il est souhaitable que la concentration en cérium n'excède pas 10 gramme par litre de préférence 1g par litre de carburant.

Si l'on désire conditionner le moteur en utilisant le carburant usuel il faut atteindre au moins une cinquantaine d'heures, de préférence une centaine d'heure mais le préconditionnemment ne constitue en fait qu'une marche normale pendant laquelle la protection du moteur par le cérium n'est que peu ou pas assurée.

L' exemple non limitatif suivant illustre l'invention.

10

5

EXEMPLE.

Ce test a été prévu pour évaluer les effets des propriétés du fioul et de ses additifs sur l'usure du moteur.

Les performances d'usures ont été mesurées par l'analyse des traces métalliques dans l'huile utilisée (ici le fer).

Ce test utilise un moteur diesel V6 4.3 Oldsmobile (1983) dans des conditions cycliques, pendant 130 heures.

20

On donne ci-après les paramètres critiques d'utilisation.

| Cycle du Test | le du Test Tour/Minute Température de l'Huile | | Temps de l'Opération | |
|---------------|---|------------|-------------------------|--|
| Elape 1 | 1780 | 120°C max. | 10 minutes | |
| Etape 2 | 1200 | 120°C max. | 5 minutes | |

25

Après chaque période de 40 heures, le moteur est arrêté pendant une période de 20 heures.

5

Les résultats sont tous rassemblés dans le tableau suivant :

| | teneur en fer (en PPM) dans l'huile après x | | | | | |
|--------------|---|-------|------------|-------|------|--|
| | | heure | e(s) de ma | rches | | |
| | 40h | 80h | 120h | 160h | 200h | |
| sans additif | 130 | 220 | 330 | 380 | 430 | |
| avec additif | 110 | 180 | 230 | 240 | 260 | |
| Δ | 20* | 40* | 100 | 140 | 170 | |

• écart non significatif

5

^{**} additif ajouté à raison de 100 PPM (en cérium contenu) de sol organique de diamètre hydrodynamique 10 nm (sol oléique)

25

30

6

REVENDICATIONS.

- 1. Utilisation d'un additif contenant au moins un composé de Cérium pour la protection des moteurs contre l'usure et l'oxydation caractérisé par le fait que lequel composé est choisi de manière qu'il soit soluble ou pseudo-soluble dans les hydrocarbures liquides et introduit dans le carburant alimentant le moteur à combustion interne à une concentration de manière à former une solution, un sol, une suspension ou une émulsion d'un composé du Cérium et ce à une concentration telle que le cérium soit présent dans le dit carburant à une concentration au moins égale à 5 de préférence à 10 P.P.M.(en masse).
- Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la concentration en Cérium du combustible est comprise entre 10 et 500, de préférence de 50 à 200 parties par million (en masse).
- 3. Utilisation selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que ledit
 20 composé du cérium est choisi parmi les composés de cérium IV.
 - 4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ledit composé du cérium IV est choisi parmi les sols.
 - 5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les sols sont obtenus par dilution, de préférence extemporanée, dans un combustible, ou carburant, d'un sol concentré
 - 6. Procédé de protection des moteurs caractérisée par le fait qu'il comporte les étapes successives ou simultanées suivantes :
- introduction dans le combustible du moteur à combustion interne d'un composé organo-soluble ou pseudo-organo-soluble du Cérium;
 - conditionnement du moteur par mis en marche de ce demier ;

PCT/FR96/00273

7

- alimentation par la suite du moteur par des carburants dont la teneur en Cérium est au moins égales à 10 P.P.M.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In thomas Application No PUT/FR 96/00273

| A. CLASSI | FICATION O | | | |
|-----------|------------|-------|----------|---|
| IPC 6 | C10Ľ10 | /04 | C10L1/10 | 1 |
| 1100 | 070570 | , • • | 01VL1/ 1 | • |

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X Y | FR,A,2 637 909 (ROUET) 20 April 1990 see the whole document | 1,2,6 3-5 |
| Y | EP,A,0 368 834 (LANG ET CO.) 16 May 1990 see the whole document | 3-5 |
| Y | DE,A,40 32 845 (LANG ET CO.) 11 July 1991 see the whole document | 3-5 |
| X | DATABASE WPI Week 9302 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-015390 XP002005224 & JP,A,04 345 688 (MITSUBISHI HEAVY IND. CO. LTD.)) see abstract | 1,3,4,6 |
| | ·/ | |

| | <u>~</u> |
|--|---|
| * Special categories of cated documents: A* document defining the general state of the art which is not considered to be of paracular relevance. E* earlier document but published on or after the international filing date. L* document which may shrow doubts on priority claim(s) or which is cated to establish the publication date of another catation or other special reason (as specified). O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means. P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search 10 June 1996 | Date of mailing of the international search report 2 0 -06- 1990 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (~ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (~ 31-70) 340-3016 | Authonzed officer De La Morinerie, B |

1

X Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent (amily members are listed in annex.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In thous Application No PCT/FR 96/00273

| C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category * Custon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Re X FR,A,2 359 199 (GAMLEN NAINTRE S.A.) 17 February 1978 Y see claims 1-7 Y EP,A,0 599 717 (RHONE-POULENC) 1 June 1994 see page 3, line 21 - line 34 Y EP,A,0 206 907 (RHONE-POULENC) 30 December 1986 see page 17, line 17 - line 22; claims | 1,2,6 3-5 3-5 3,4 |
|--|----------------------------|
| X FR,A,2 359 199 (GAMLEN NAINTRE S.A.) 17 February 1978 Y see claims 1-7 Y EP,A,0 599 717 (RHONE-POULENC) 1 June 1994 see page 3, line 21 - line 34 Y EP,A,0 206 907 (RHONE-POULENC) 30 December 1986 | 1,2,6 3-5 3-5 |
| February 1978 see claims 1-7 FP,A,O 599 717 (RHONE-POULENC) 1 June 1994 see page 3, line 21 - line 34 FP,A,O 206 907 (RHONE-POULENC) 30 December 1986 | 3-5 3-5 |
| Y see claims 1-7 Y EP,A,O 599 717 (RHONE-POULENC) 1 June 1994 see page 3, line 21 - line 34 Y EP,A,O 206 907 (RHONE-POULENC) 30 December 1986 | 3-5 |
| see page 3, line 21 - line 34 EP,A,0 206 907 (RHONE-POULENC) 30 December 1986 | |
| 1986 | 3,4 |
| 1-30 | |
| X EP,A,O 423 744 (LUBRIZOL) 24 April 1991 Y see abstract; claim 71 | 1,6 3,4 |
| X FR,A,1 317 440 (DIAMOND ALKALI COMP.) 6 May 1963 see page 2, column 1, paragraph 1 | 1,6 |
| A EP,A,0 426 978 (SAT CHEMIE G.M.B.H.) 15 May 1991 see abstract; figure 1 | 5 |
| | |
| · | |
| | · |
| | |
| | |
| | - |
| | |
| · | |
| | |
| | |
| | • •, |

Pg 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In total Application No PUT/FR 96/00273

| | | | 101/11 | 90/002/3 |
|--|---------------------|--|--|--|
| Patent document cited in search report | Publication date | | t family nber(s) | Publication date |
| FR-A-2637909 | 20-04-90 | NONE | | |
| EP-A-368834 | 16-05-90 | AT-B- | 391873 | 10-12-90 |
| DE-A-4032845 | 11-07-91 | AT-B- | 394322 | 10-03-92 |
| FR-A-2359199 | 17-02-78 | NONE | | |
| EP-A-599717 | 01-06-94 | FR-A- AU-B- BR-A- CA-A- CN-A- HU-A- JP-A- | 2698346 5191793 9304813 2109887 1091768 69749 6340418 | 27-05-94 16-06-94 31-05-94 26-05-94 07-09-94 28-09-95 13-12-94 |
| EP-A-206907 | 30-12-86 | FR-A- AU-B- AU-B- JP-C- JP-B- JP-A- | 2583761 591684 5910186 1723852 4009089 62038236 | 26-12-86 14-12-89 24-12-86 24-12-92 19-02-92 19-02-87 |
| EP-A-423744 | 24-04-91 | US-A- US-A- AT-T- AU-B- AU-B- AU-B- CA-A- DE-D- DE-A- DK-A- DK-B- EP-A, B EP-A- JP-B- | 4690687 4659338 118528 591394 6192986 600058 8253087 1303853 3650239 3650239 3650239 36695 170216 0233250 0579339 7088514 63500602 | 01-09-87 21-04-87 15-03-95 30-11-89 10-03-87 02-08-90 31-03-88 23-06-92 23-03-95 08-06-95 06-08-92 12-06-95 19-06-95 26-08-87 19-01-94 27-09-95 03-03-88 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intrational Application No PCT/FR 96/00273

| Patent document cited in search report | Publication date | | family ber(s) | Publication date |
|--|---------------------|----------------------------------|--|--|
| EP-A-423744 | | NO-B- NO-A- WO-A- US-A- | 174814 952019 8701126 4804389 | 05-04-94 22-05-95 26-02-87 14-02-89 |
| FR-A-1317440 | 96-95-63 | NONE | · · · | |
| EP-A-426978 | 15-05-91 | EP-A- JP-A- JP-B- US-A- | 0423417 3105111 6007010 5118282 | 24-04-91 01-05-91 26-01-94 02-06-92 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dr vde Internationale No PCT/FR 96/00273

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE C1B 6 C10L10/04 C10L1/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C10L

Documentation consultée autre que la documentation munimale dans la mesure où ces documents relévent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronsque consultée au cours de la recherche miernationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche misses)

| Categorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no, des revendrestrons visèes |
|-------------|--|-------------------------------|
| X Y | FR.A.2 637 909 (ROUET) 20 Avril 1990 voir le document en entier | 1,2,6 3-5 |
| Y | EP,A,O 368 834 (LANG ET CO.) 16 Mai 1990 voir le document en entier | 3-5 |
| Υ | DE,A,40 32 845 (LANG ET CO.) 11 Juillet 1991 voir le document en entier | 3-5 |
| x | DATABASE WPI Week 9302 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-015390 XP002005224 & JP,A,04 345 688 (MITSUBISHI HEAVY IND. CO. LTD.)) voir abrēgē | 1,3,4,6 |

| X Voir la sinte du cadre C pour la fin de la liste des documents | X Les documents de familles de brevets sont indiquès en annexe |
|--|---|
| | "T" document ulterieur publité après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertunent, mais cité pour comprendre le principe ou la théone constituant la hase de l'invention revendiquée ne peut être considérée commen nouvelle ou comme mpliquant une activité invertive par rapport au document considéré solement "Y" document particulierement pertunent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plumeurs autres documents de même nature, octar combinaison étant évidente pour une personne du mêter |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du present rapport de recherche internationale |
| 10 Juin 1996 | 2 0 -06- 1996 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche international Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2240 HV Ruswig | e Fonctionnsire autorisé |
| Tel. (~ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016 | De La Morinerie, B |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dr ide Internationale No PUT/FR 96/00273

| | · | PCT/FR 9 | CT/FR 96/00273 | | | | | | |
|-------------|---|----------|-------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| C.(suite) D | (nite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | | | | | | |
| Categorie * | Identification des documents estes, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinen | ts | no. des revendications visées | | | | | | |
| X | FR.A.2 359 199 (GAMLEN NAINTRE S.A.) 17 Février 1978 | | 1,2,6 | | | | | | |
| Y | voir revendications 1-7 | | 3-5 | | | | | | |
| Y | EP,A,O 599 717 (RHONE-POULENC) 1 Juin 1994 voir page 3, ligne 21 - ligne 34 | | 3-5 | | | | | | |
| Y | EP,A,0 206 907 (RHONE-POULENC) 30 Décembre 1986 voir page 17, ligne 17 - ligne 22; revendications 1-30 | | 3,4 | | | | | | |
| X Y | EP,A,O 423 744 (LUBRIZOL) 24 Avril 1991 voir abrégé; revendication 71 | | 1,6 3,4 | | | | | | |
| x | FR,A,1 317 448 (DIAMOND ALKALI COMP.) 6 Mai 1963 voir page 2, colonne 1, alinéa 1 | | 1,6 | | | | | | |
| A | EP,A,O 426 978 (SAT CHEMIE G.M.B.H.) 15 Mai 1991 voir abrêgé; figure 1 | | 5 | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | · | | | | | | |
| ł | • | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | • | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 1 | - | | | | | | | | |
| ~ | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | · | | | | | | | | |
| l | | | · | | | | | | |
| | • | | | | | | | | |

Formulacre PCT/ISA/218 (suste de la descrième femille) (juillet 1992)

page 16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs membres de familles de brevets

PCT/FR 96/99273

| Document brevet cité u rapport de recherche | Date de publication | Memb famille d | re(s) de la le brevet(s) | Date de publication |
|--|---------------------|---|--|--|
| FR-A-2637909 | 20-04-90 | AUCUN | | |
| EP-A-368834 | 16-05-90 | AT-B- | 391873 | 10-12-90 |
| DE-A-4032845 | 11-07-91 | AT-B- | 394322 | 10-03-92 |
| FR-A-2359199 | 17-02-78 | AUCUN | | |
| EP-A-599717 | 01-06-94 | FR-A- AU-B- BR-A- CA-A- CN-A- HU-A- | 2698346 5191793 9304813 2109887 1091768 69749 | 27-05-94 16-06-94 31-05-94 26-05-94 07-09-94 28-09-95 |
| TD 4 200007 | 70 10 00 | JP-A- | 6340418 | 13-12-94 |
| EP-A-206907 | 30-12-86 | FR-A- AU-B- AU-B- JP-C- JP-B- JP-A- | 2583761 591684 5910186 1723852 4009089 62038236 | 26-12-86 14-12-89 24-12-86 24-12-92 19-02-92 19-02-87 |
| EP-A-423744 | 24-04-91 | US-A- US-A- AU-B- AU-B- AU-B- CA-A- DE-T- DE-A- DK-A- DK-B- EP-A- JP-B- JP-T- | 4690687 4659338 118528 591394 6192986 600058 8253087 1303853 3650239 3650239 3650239 36695 170216 0233250 0579339 7088514 63500602 | 01-09-87 21-04-87 15-03-95 30-11-89 10-03-87 02-08-90 31-03-88 23-06-92 23-03-95 08-06-95 06-08-92 12-06-95 19-06-95 26-08-87 19-01-94 27-09-95 03-03-88 |

Krge 11

RAPPORT DE RECHERCHE.INTERNATIONALE

Remeignements relatifs membres de familles de brevets

PCT/FR 96/00273

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|---------------------|---|--|--|
| EP-A-423744 | | NO-B- NO-A- WO-A- US-A- | 174814 952019 8701126 4804389 | 05-04-94 22-05-95 26-02-87 14-02-89 |
| FR-A-1317440 | 06-05-63 | AUCUN | | · |
| EP-A-426978 | 15-05-91 | EP-A- JP-A- JP-B- US-A- | 0423417 3105111 6007010 5118282 | 24-04-91 01-05-91 26-01-94 02-06-92 |